

FLAT BATTERY

Patent Number: JP10312788
Publication date: 1998-11-24
Inventor(s): KAHATA TOSHIYUKI; AKIYAMA SHOICHI
Applicant(s):: RICOH CO LTD
Requested Patent: ☐ JP10312788
Application Number: JP19970139388 19970514
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M2/30 ; H01M2/06 ; H01M10/02 ; H01M10/40
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the peeling of an electrode lead and a seal section, prevent a liquid leakage, and improve the shelf life by applying the chromate process as a surface treatment to the electrode lead before it is connected when the electrode lead connected to an electrode is extracted to the outside through the seal section.

SOLUTION: A surface treatment 4 is applied to the surface of a positive electrode lead 5, particularly the surface of the portion to be kept in contact with a seal section, via a finishing agent, and the connection between a sealing material 6 and positive electrode lead 5 is improved. The chromate process capable of most increasing the connection to the sealing material 6 is applied as the finishing agent, and the process of a chromate, particularly an acceleration type chromate, among alkali-chromate, chromate, and phosphoric acid- chromate has the highest connection to the sealing material 6 as the chromate process. When ultrasonic welding is used as, the connecting means between the positive electrode lead 5 and a positive electrode, the film generated by the surface treatment is broken, and the positive electrode lead 5 and positive electrode can be directly welded together.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(Concise explanations in relevancy)

Japanese laid-open patent publication No. H10-312788

Laid-open on November 24, 1998

Title of the invention : FLAT BATTERY

Japanese laid-open patent publication No. 10-312788 discloses chromate-treatment to surfaces of the lead terminals to form anti-corrosion coating films on the surface of the lead terminals. The anti-corrosion coating films may prevent corrosion by the fluorine acid, for obtaining a desirable high sealing reliability.

The chromate-treatment is superior than other surface treatments in view of the anti-corrosion property. The chromate treatment is carried out by using hexavalent chromium (Cr(VI)) which is harmful substance, for which reason in the environmental viewpoint, it is desirable to use chromium-free surface treatment.

Japanese laid-open patent publication No. 10-312788 also discloses that the surface treatment is selectively carried out only to the sealing portion of the lead terminal in considerations of a possible dissolution of the coating film into the electrolyte and also of a possible defect of welding the lead terminal to the electrode of the battery element, whereby the welding defect causes the contact resistance. For carrying out the selective surface treatment, it was proposed that the coating film is selectively polished or dissolved, or proposed that the surface treatment is carried out by using a mask of a tape, for example, a mending tape. Those additional processes makes it difficult to achieve the efficient productivity.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-312788

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) IntCl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 2/30

H 0 1 M 2/30

A

2/06

2/06

K

10/02

10/02

10/40

10/40

B

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-139388

(22) 出願日

平成9年(1997)5月14日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 加幡 利幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 秋山 省一

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

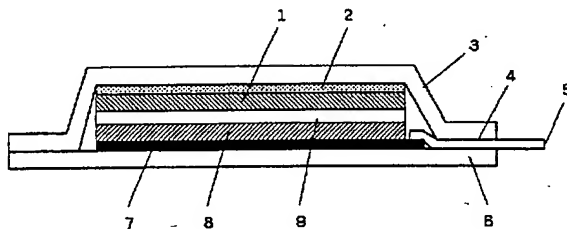
(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54) 【発明の名称】 扁平型電池

(57) 【要約】

【課題】 電極リードと封止部の剥がれが生じることなく、液漏れがなく、保存特性の優れた扁平型電池の提供。

【解決手段】 電池外装の封止が、該電池の発電要素の外装材3の少なくとも一部を構成する高分子材料の接合により行われた扁平型電池において、電極に結合した電極リード5を封止部を通して外部に取り出す構造であって、かつ該電極リード5が前記接合前に表面処理4を施されているものであることを特徴とする扁平型電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電池外装の封止が、該電池の発電要素の外装材の少なくとも一部を構成する高分子材料の接合により行われた扁平型電池において、電極に結合した電極リードを封止部を通して外部に取り出す構造であって、かつ該電極リードが前記接合前に表面処理を施されているものであることを特徴とする扁平型電池。

【請求項2】 表面処理がクロメート処理である請求項1記載の扁平型電池。

【請求項3】 表面処理を施している部分が封止部のみである請求項1または2記載の扁平型電池。

【請求項4】 電極と電極リードとの接合が超音波溶接である請求項1、2または3記載の扁平型電池。

【請求項5】 外装材が少なくとも金属層とポリオレフィン樹脂層を有する積層体フィルムである請求項1、2、3または4記載の扁平型電池。

【請求項6】 ポリオレフィン樹脂層がアイオノマー樹脂である請求項5記載の扁平型電池。

【請求項7】 電解質に高分子固体電解質を用いる請求項1、2、3、4、5または6記載の扁平型電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は扁平型電池、特に扁平型二次電池に関する。

【0002】

【従来技術】 近年の電子機器の小型、軽量化、薄型化の進歩は目覚ましいものがあり、とりわけOA分野においては、デスクトップ型からラップトップ型、ノートブック型、パームトップ型へと小型化、軽量化している。加えて電子手帳、電子スチルカメラ、などの新しい小型電子機器の分野も出現し、さらには従来のハードディスク、フロッピーディスクの小型化に加えて新しい小型のメモリーメディアであるメモリーカードの開発も進められている。このような電子機器の小型化、軽量化、薄型化の波の中でこれらの電力を支える電池にも従来の円筒型、角型、ボタン型の形状では実現できない機器の形状に合わせた自由な形状で、さらに薄い電池が要求されている。これらの要求を満たす電池として外装にホイルあるいはフィルムを用いた扁平型電池の開発が急速に進められている。

【0003】 この扁平型電池は封止方法が、従来の電池のかしめ、レーザー溶接あるいはハーメチックシールではなく、高分子材料を用いた接着あるいは融着で行うことで封止部の厚みを薄くすることができる。扁平型電池の外部端子は外装に金属ホイルを用いた場合には外装に電極端子を溶接等により接続することで外装そのものを外部端子にすることができるが、短絡の危険性が高く、外装の金属ホイルと電極端子を溶接する際に外装にリークが生じやすくなるため、液漏れ、性能劣化が生じやすい。

【0004】 外装に高分子フィルムを用いた扁平型電池では電極リードを高分子材料の封止部を通して外部に取り出し外部端子とする。この構造の扁平型電池は短絡の危険は少なく、外装がフレキシブルであるため電池としてもフレキシブルである。しかしながらこの扁平型電池は固定して使用する際には問題がないものの、性能試験あるいは機器への搭載試験を繰り返すうちに性能の著しく低下するものが観測され、性能低下の原因を詳細に調べたところ、電極リードと封止部の剥がれが生じていることがある。この剥がれを防止するため、例えば特開昭62-61268には、電極リードにポリエチレンを予めヒートシールしたものをを用いることにより外装のポリエチレンの封止材との接着を高めることが開示されている。しかしながら、ポリエチレンと電極リードとの接着そのものは、工夫がされていないためやはり経時に剥がれが生じる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来の問題点を解決するようになされたもので、電極リードと封止部の剥がれが生じることなく、液漏れがなく、保存特性の優れた扁平型電池を提供することを課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは扁平型電池の電極リードと封止部を折り曲げて剥がれを生じない扁平型電池を開発すべく、扁平型電池の電極リードと封止部の剥がれが如何にして起こるのかさらに詳細に検討を行ったところ、扁平型電池の封止部はフレキシブルであるため、試験中に扁平型電池の電極リードと封止部が何度も折り曲げられ、それに従い徐々に剥がれが生じること、およびこの封止部の折り曲げによる電極リードと封止部の剥がれは、電極リードの表面、特に封止部と接触する部分の表面を封止材と電極リードの接合を向上させる表面処理剤で処理することで防止できることを見出し、本発明に到達することができた。

【0007】 前記表面処理剤は、封止材と電極リードの接合を向上できるものであれば特に制限されるものではないが、例えば金属表面処理技術便覧p734、金属表面技術協会編、に示されているようなリン酸亜鉛系処理、クロメート処理等を例示できるが、封止材との接合を最も高くすることのできるクロメート処理が最も好ましい。クロメート処理としてはアルカリクロム酸塩系、クロム酸塩系、リン酸-クロム酸塩系が例示できるが、クロム酸塩系、特に促進型クロム酸塩系の処理が封止材との接合が最も高く好ましい。

【0008】 電極リードは前記のような表面処理を施すことにより封止材との接着を高めることができるが、該表面処理により生じる皮膜は導電性に乏しいため、電極リードと電極との接合にスポット溶接等の一般的な溶接を行うと溶接不良を生じたりあるいは接続抵抗が高い。

したがって、前記のような表面処理を行った電極リードと電極との接合手段としては、超音波溶接による溶接が、前記表面処理により生じた皮膜を破壊して電極リードと電極とを直接溶接することができるため好ましい。また、電極と溶接する部分の前記表面処理により生じた皮膜を研磨、溶解等により除去するか、あるいは電極リードの表面処理を封止部のみとし、電極と溶接する部分の電極リードに表面処理を施さないようにすることにより溶接による接続抵抗を低くすることができる。また、表面処理により生じる皮膜の電池系への溶解を防ぐことができるため好ましい。この場合、電極と電極リードとの溶接としてはスポット溶接、レーザー溶接、超音波溶接等を例示することができる。

【0009】本発明の扁平型電池の正極集電体としてはアルミニウム、ニッケル、チタン、銅、ステンレス鋼等の金属あるいは合金が用いられるが、特にアルミニウムは軽量で安い材料であるため、正極集電体に用いると電池の軽量化を行うことができ好ましい。本発明の扁平型電池の正極リードとしては、アルミニウム、ニッケル、チタン、銅、ステンレス鋼等の金属あるいは合金が用いられるが、アルミニウム集電体との溶接が最も良好に行うことができるアルミニウムが好ましい。アルミニウムはその表面に酸化皮膜を有しており、またその皮膜は均一でないため、封止材との接着不良が起りやすい金属であるが、本発明ではアルミニウム正極リードを表面処理することにより封止材との接着を良好にすることができる。本発明の扁平型電池の負極集電体としては、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等の金属あるいは合金が用いられるが、銅が導電性、厚み、経済性、かつ負極集電体との接着の点で最も好ましい。負極リードとしては銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等の金属あるいは合金が用いられる。

【0010】本発明の扁平型電池に用いられる正極活物質としては、無機系活物質、有機系活物質、これらの複合体が例示できるが、無機系活物質あるいは無機系活物質と有機系活物質の複合体が特にエネルギー密度が大きく好ましい。無機系活物質としては、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 CoO_2 、 NiO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 V_3O_8 、 Cr_2O_3 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Fe_2(MoO_4)_3$ 、 $Fe_2(WO_4)_3$ などの金属酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 、 FeS 等の金属硫化物、これらの化合物とリチウムの複合酸化物が挙げられる。有機系活物質としてはポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアルキルチオフェン、ポリカルバゾール、ポリアズレン、ポリジフェニルベンジジン等の導電性高分子、炭素体から選ばれる1種またはそれ以上の複合体などを例示することができる。

【0011】本発明の扁平型電池に用いる負極活物質としては、リチウム、ナトリウム等のアルカリ金属、アルミニウム、鉛、亜鉛、ケイ素等とリチウムの合金、天然

黒鉛、石炭、石油、コークスのほか、有機化合物を原料として熱分解炭素、天然高分子、合成高分子を焼成することにより得られる炭素体などが挙げられる。

【0012】本発明の扁平型電池の外装材としては金属とプラスチックの積層体が用いることができるが、短絡の防止、水分透過性の防止、しなやかさ、封止の容易性の面で金属箔とプラスチックフィルムとの積層体が最も好ましい。上記外装の少なくとも電池内側の面はプラスチックであり、封止材と同材質のものが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレンあるいはこれらを変性させたアイオノマー樹脂等のポリオレフィンがヒートシールにより容易に、封止性の高い封止を行うことができ好ましい。

【0013】本発明の扁平型電池の電解質としては電解液あるいは固体電解質が使用可能であるが、電解質の片寄りによる電池性能の低下が生じにくい固体電解質が好ましく、電池のフレキシブルな形状を考えると高分子固体電解質の使用が最も好ましい。二次電池の電解液としては非水溶媒に電解質塩を溶解したものが挙げられる。非水溶媒としては、カーボネート溶媒（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート）、アミド溶媒（N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-メチルピロジリノン）、ラクトン溶媒（γ-ブチラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オンなど）、アルコール溶媒（エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ジグリセリン、ポリオキシアルキレングリコール、シクロヘキサジオール、キシレングリコール等）、エーテル溶媒（メチラル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、アルコキシポリアルキレンエーテル等）、ニトリル溶媒（ベンズニトリル、アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、リン酸類及びリン酸エステル溶媒（正リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、亜リン酸、トリメチルホスフェートなど）、2-イミダゾリジン類（1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン等）、ピロリドン類、スルホラン溶媒（スルホラン、テトラメチレンスルホラン）、フラン溶媒（テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2,5-ジメトキシテトラヒドロフラン）、ジオキソラン、ジオキサン、ジクロロエタンの単独あるいは2種以上の混合溶媒が使用できる。これらのうち好ましくはカーボネート類、エーテル類、フラン溶媒である。

【0014】本発明における電解質塩としては、通常の電解質として用いられるものであれば特に制限はない

が、例えば、 LiBR_4 (Rはフェニル基、アルキル基)、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiTFPB 、 LiAlCl_4 等を例示することができる。好ましくは $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 等のスルホン酸系アニオン電解質、 LiBF_4 である。

【0015】セパレータとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ、溶液保持性に優れたものが用いられ、例えば、ガラス、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の1種以上の材質から選ばれる不織布または織布が挙げられる。

【0016】固体電解質としては例えば、無機系では、 AgCl 、 AgBr 、 AgI 、 LiI 等の金属ハロゲン化物、 RbAg_4I_5 、 $\text{RbAg}_4\text{I}_4\text{CN}$ 等が挙げられる。また、有機系ではポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリルアミド等をポリマーマトリクスとし、前記の電解質塩をポリマーマトリクス中に溶解した複合体、あるいはこれらのゲル架橋体、低分子量ポリエチレンオキサイド、クラウンエーテル等のイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子固体電解質、あるいは高分子量重合体に前記電解液を含有させたゲル状高分子固体電解質が挙げられる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を示し、本発明の扁平型電池を具体的に説明する。

【0018】実施例1

正極

LiCoO_2 とポリフッ化ビニリデンとグラファイトを85:7:8の重量比で秤量し、N-メチルピロリドンを加えてペースト状にしたものを20 μm の厚みのアルミニウム上に塗布して電極活物質層が100 μm の正極を作製した。

負極

天然グラファイトとポリフッ化ビニリデンを90:10の重量比で秤量し、N-メチルピロリドンを加えてペースト状にしたものを厚み10 μm の銅上に塗布して電極活物質層が80 μm の負極を作製した。

【0019】正極リード

厚さ50 μm のアルミニウムを $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{HCrO}_4$

50%、 $\text{CrFe}(\text{CN})_6$ 15%、 AlOOH 20%の混合水溶液に10%浸漬し、アルミニウム正極全面にクロメート処理を施した。

負極リード

厚さ50 μm のニッケルを重クロム酸ナトリウム180g、硝酸200ml、水1lの水溶液に30秒間浸漬し、ニッケル負極の全面にクロメート処理を施した。

【0020】高分子固体電解質

1MLiPF₆/エチレンカーボネート+ジメチルカーボネート(1:1体積比)の電解液を84重量部、エトキシジエチレングリコールアクリレート15.7重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート0.24重量部、ベンゾインイソプロピルエーテル0.06重量部の混合溶液を正極及び負極に浸透させ、UV光を照射して正極及び負極上に高分子固体電解質層を形成した。

【0021】前記正極と負極を積層し、上記正極リードを正極、負極リードを負極に超音波溶接を行った。外装材にポリエステルフィルム/アルミニウム箔/ポリエステルフィルム/アイオノマー樹脂フィルム積層体フィルムをアイオノマー樹脂フィルムを内側にして積層し、電極リードを溶接した電池要素を包むように折りたたみ、外装の周辺部を互いにヒートシールすることにより図1のような構造の扁平型電池を作製した。

【0022】実施例2

実施例1においてクロメート処理を行う部分が封止材と接する部分だけとなるようにテフロン粘着テープでメンディングし、クロメート処理を行うこと、および負極と負極リードとの溶接をスポット溶接で行う以外は実施例1と同様にして扁平型電池を作製した。

【0023】比較例1

実施例1において電極リードにクロメート処理を施さないこと以外は実施例1と同様に扁平型電池を作製した。

【0024】電池性能試験

実施例1、2及び比較例1で作製した扁平型電池の電極リードと封止材とが接着している部分の封止部を60°の角度で5回折り曲げた。扁平型電池を4.2Vに充電した後、60℃で5日間保存した後、25℃で20mAの放電電流で放電を行った。その後、20mAの電流値で2.7V~4.2Vの電圧範囲で充放電を行った。結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
60℃保存後の放電容量	85mAh	89mAh	42mAh
保存後5サイクル目の放電容量	92mAh	96mAh	20mAh

【0026】

【効果】

請求項1、2

電極リードと封止材との接着を高めることができるため、信頼性の高い扁平型電池を提供できる。

請求項3

電極リードと集電体との接続抵抗を小さくすることができるため、請求項1または2の効果に加えて高出力の扁平型電池を提供できる。

請求項4

電池内部への表面処理皮膜の溶出がなく、かつ電極リードと集電体との接続抵抗を小さくすることができるため、請求項1、2または3の効果に加えて高出力で信頼

請求項5、6、7

性の高い扁平型電池を提供できる。請求項1、2、3または4の効果に加えて、さらに高出力で信頼性の高い扁平型電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の扁平型電池の1例の断面模式図であ

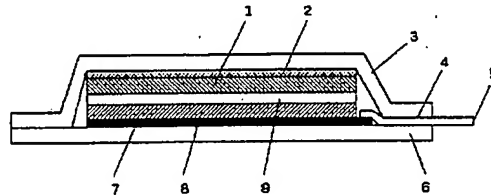
る。

【図2】図1の扁平型電池の斜視図である。

【符号の説明】

- 1 負極活物質
- 2 負極集電体
- 3 外装材
- 4 表面処理
- 5 正極リード
- 6 外封材
- 7 正極活物質
- 8 正極集電体
- 9 高分子固体電解質
- 10 封止部
- 11 負極リード
- 12 正極リード

【図1】



【図2】

